

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/36364 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/25,
57/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10771

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2000 (31.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 55 168.5 16. November 1999 (16.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TENTEN, An-
dreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, 67487 Maikammer
(DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23,
69198 Schriesheim (DE). MACHHAMMER, Otto
[AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, 68163 Mannheim

(DE). HECHLER, Claus [DE/DE]; Taubenstrasse 21,
67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus,
Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, 76297 Stutensee
(DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse
23, 68169 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE TO FORM ACRYLIC
ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACRYLSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out the two-stage catalytic gas phase oxidation of propene to form acrylic acid. The inventive method provides that, in a multitube fixed-bed reactor, the reaction gas starting mixture having a propene load ≥ 160 Nl propene / l.h is firstly conducted over a fixed-bed catalyst feed material (1), which is located in two successive temperature zones A, B, and afterwards, is conducted over a fixed-bed catalyst feed material (2), which is accommodated either in another temperature zone C or in two additional temperature zones D, E. The temperature of zone A is maintained at a lower temperature than that of zone B, and the temperature of zone D is maintained at a lower temperature than that of zone E.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren der zweistufigen katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man in einem Rohrbündelreaktor das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer Propenbelastung ≥ 160 Nl Propen/l.h auf zunächst über eine in zwei aufeinanderfolgenden Temperaturzonen A, B befindliche Festbettkatalysatorschüttung 1 und anschließend über eine Festbettkatalysatorschüttung 2 leitet, die entweder in einer weiteren Temperaturzone C oder in zwei weiteren Temperaturzonen D, E untergebracht ist, wobei die Temperatur der Zone A auf einer niedrigeren Temperatur als die Zone B und die Temperatur der Zone D auf einer niedrigeren Temperatur als die Zone E gehalten wird.

WO 01/36364 A1

Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas ent-

10 haltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ enthält in einer ersten Reaktionsstufe unter Anwendung einer Propenbelastung von ≥ 160 Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung 1 · h so über eine Festbettkatalysatorschüttung 1, die in zwei

15 räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 370°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente

20 Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt und der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Festbettkatalysatorschüttung 1 ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acryl-

25 säurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen, und das dabei resultierende Produktgasgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ enthält in einer zweiten Reaktionsstufe so über eine Festbettkatalysatorschüttung 2, die entweder in einer einzigen

30 Reaktionszone C oder in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen D, E angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 300°C und die Temperatur der Reaktionszone D 230 bis 280°C und die Temperatur der Reaktionszone E 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der

35 Temperatur der Reaktionszone D liegt und die Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Reaktionszone C bzw. die Reaktionszonen D und E ≥ 90 mol-% und die Selektivität der über alle Reaktionszonen

40 bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol-% beträgt, wobei die zeitliche Abfolge, in der das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen durchströmt, der alphabetischen Abfolge der Reaktionszonen entspricht.

Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomer, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

- 5 Die Herstellung von Acrylsäure kann z.B. durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure erfolgen.

Das Verfahren der zweistufigen katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z.B. die
10 DE-A 3002829). Im besonderen sind die beiden Reaktionsstufen für sich bekannt (vgl. z.B. EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A 15565, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 und DE-A 19855913).

- 15 Im besonderen wurde schon vorgeschlagen, die beiden Reaktionsstufen in zwei je zwei Temperaturzonen aufweisenden Vielkontaktrohrbündelreaktoren zu realisieren (vgl. z.B. DE-A 19948241, DE-A 19948523, DE-A 19910506, DE-A 19910508 und DE-A 19948248), was
20 insbesondere im Fall einer hohen Eduktbelastung als vorteilhaft erachtet wird.

- Dabei wird in allen vorgenannten Fällen empfohlen, je Reaktionsstufe einen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor einzusetzen, d.h.,
25 das Verfahren insgesamt in zwei räumlich voneinander getrennten, hintereinander angeordneten Rohrbündelreaktoren durchzuführen.

- Hintergrund für diese Empfehlung ist, daß z.B. aus der US-A 4029636 bekannt ist, daß sich aus dem Multimetalloxid-
30 katalysator der bei der höheren Temperatur betriebenen ersten Reaktionsstufe MoO_3 verflüchtigt, das sich in der Festbettkatalysatorschüttung 2 der die niedrigere Betriebstemperatur aufweisenden zweiten Reaktionsstufe teilweise wieder abscheidet.

- 35 Als Konsequenz resultiert über die Zeit ein zunehmender Druckverlust des die beiden Festbettkatalysatorschüttungen durchströmenden Reaktionsgasgemisches (die Festbettkatalysatorschüttung 2 wächst langsam zu).

- 40 Gemäß der EP-A 614 872 wird der sich über die Zeit einstellende Druckverlust noch dadurch verstärkt, daß es in der Festbettkatalysatorschüttung 2 zusätzlich regelmäßig zur Abscheidung organischer Materialien, z.B. von festem Kohlenstoff, kommt.

- 45 Abhilfe für das beschriebene Problem ist gemäß der US-A 4029639 dann möglich, wenn man die beiden Reaktionsstufen in zwei räumlich getrennten, hintereinander angeordneten Rohrbündelreaktoren

verwirklicht und den Großteil der vorgenannten Abscheidungen in einem zwischen den beiden Rohrbündelreaktoren angebrachten Zwischenkühler vorgenommen wird, der mit inerten Festkörpern bestückt ist.

5

Die Durchführung der zweistufigen katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure in einem einzigen Rohrbündelreaktor empfehlen z.B. die DE-A 2830765 und die EP-A 911313. Dabei liegt jedoch die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 10 1 in allen beispielhaften Ausführungsformen bei Werten ≤ 100 Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung l.h. Geringere Propenbelastungen sind jedoch gleichbedeutend mit einer geringeren MoO_3 -Verflüchtigung, da z.B. die innerhalb eines gewissen Zeitraums gebildete Menge an Reaktionswasser (vergleichbare Umsätze vorausgesetzt) bei geringerer Belastung kleiner als bei hoher Belastung 15 ist. Aus der US-A 4029636 ist jedoch bekannt, daß insbesondere Wasserdampf die MoO_3 -Verflüchtigung fördert.

Zum anderen kann sich bei einer höheren Propenlast pro Stunde 20 eine größere Menge MoO_3 verflüchtigen, da naturgemäß einer größeren Gasmenge eine größere MoO_3 -Sättigungsmenge entspricht.

Auf der anderen Seite ist eine Verwirklichung der zweistufigen gasphasenkatalytisch oxidativen Festbettoxidation von Propen zur 25 Herstellung von Acrylsäure in zwei räumlich getrennten Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktoren besonders investitionsintensiv.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren der zweistufigen gasphasenkatalytisch oxidativen Fest- 30 bettoxidativen von Propen zu Acrylsäure in einem einzigen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor zur Verfügung zu stellen, und dies bei erhöhter Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1, das den Nachteil eines über die Zeit rasch anwachsenden Druckverlustes längs der Kontaktrohre nur noch in geminderter Form auf- 35 weist.

Überraschend wurde nun gefunden, daß dies dann möglich ist, wenn man die erste Reaktionsstufe, wie eingangs beschrieben, in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Temperaturzonen A, B verwirklicht. 40

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den mole- 45 kularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_6 \geq 1$ enthält in einer ersten Reaktionsstufe unter Anwendung einer Propenbelastung von ≥ 160 Nl Propen/l Festbettkataly-

satorschüttung 1-h so über eine Festbettkatalysatorschüttung 1, die in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 370°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 380°C beträgt

5 und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol.-% erstreckt und der Propenumsatz bei

10 einmaligem Durchgang durch die Festbettkatalysatorschüttung 1 \geq 90 mol.-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung (zusammen Selektivität der Wertproduktbildung) zusammengekommen \geq 90 mol.-% betragen, und das dabei resultierende Produktgasgemisch, das den

15 molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält in einer zweiten Reaktionsstufe so über eine Festbettkatalysatorschüttung 2, die entweder in einer einzigen Reaktionszone C oder in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen D, E angeordnet ist, wobei die

20 Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 300°C und die Temperatur der Reaktionszone D 230 bis 280°C und die Temperatur der Reaktionszone E 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo und V ent-

25 haltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Reaktionszone C bzw. die Reaktionszonen D und E \geq 90 mol.-% und die Selektivität der über alle Reaktionszonen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, \geq 80 mol.-% beträgt, wobei die zeitliche Abfolge,

30 in der das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen durchströmt, der alphabetischen Abfolge der Reaktionszonen entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß sich beide Reaktionsstufen, d.h., sowohl die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 als auch die Reaktionszonen A, B und C bzw. A, B, D und E in einem einzigen

35 Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor befinden.

Unter der Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur des in der Reaktionszone befindlichen Festbettkatalysatorschüttungsanteils bei Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Ab-

40 wesensart einer chemischen Reaktion verstanden.

Unter der Belastung einer Katalysatorschüttung mit Reaktant wird hier ganz generell die Menge an Reaktand in Normlitern (= Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Menge Reaktand bei

45 Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches

pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird.

Erfindungsgemäß bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis
5 zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 310 bis 370°C und besonders vorteilhaft 320
10 bis 370°C.

Ferner liegt die Temperatur der Reaktionszone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

15 Je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsge-
20 mäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

25 In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang der ersten Reaktionsstufe bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei bei in an sich bekannter Weise ge-
30 eigneter Katalysatorwahl regelmäßig ≥ 92 mol-%, oder ≥ 94 mol-%, häufig ≥ 95 mol-%, oder ≥ 96 mol-%, bzw. ≥ 97 mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte erfindungsgemäß nicht nur bei Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung
35 1 von ≥ 165 Nl/l·h oder von ≥ 170 Nl/l·h bzw. ≥ 175 Nl/l·h oder ≥ 180 Nl/l·h, sondern auch bei Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 von ≥ 185 Nl/l·h, oder ≥ 190 Nl/l·h bzw. ≥ 200 Nl/l·h, oder ≥ 210 Nl/l·h sowie bei Belastungswerten ≥ 220 Nl/l·h, oder ≥ 230 Nl/l·h bzw. ≥ 240 Nl/l·h oder,
40 ≥ 250 Nl/l·h.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu
45 ≥ 30 Vol.-%, oder zu ≥ 40 Vol.-%, oder zu ≥ 50 Vol.-%, oder zu ≥ 60 Vol.-%, oder zu ≥ 70 Vol.-%, oder zu ≥ 80 Vol.-%, oder zu ≥ 90 Vol.-%, oder zu ≥ 95 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht. Bei Propenbelastungen oberhalb von 250 Nl/l·h wird für das

erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 % umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, 5 Butan, CO₂, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch bereits bei geringeren Belastungen mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet werden. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über die Reaktionszonen A, B 10 betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Festbettkatalysatorschüttung 1 durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 den Wert von 600 Nl/l.h 15 nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten ≤ 300 Nl/l.h, häufig ≤ 250 Nl/l.h.

20 Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten. 25

Das molare Verhältnis von O₂:C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß ≥ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten ≤ 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O₂:C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß 30 $\geq 1,5$ und $\leq 2,0$.

Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch 35 an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B. ≥ 90 Vol.-% O₂, ≤ 10 Vol.-% N₂) in Betracht.

Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 40 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Pro-
pen:Sauerstoff:indifferente Gase (einschließlich Wasser-
45 dampf)-Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch von

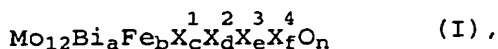
1: (1,0 bis 3,0): (5 bis 25), vorzugsweise 1: (1,7 bis 2,3): (10 bis 15) durchführen.

Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Als Festbettkatalysatoren 1 kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetalloxid ist.

D.h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2830765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der DE-A 19855913 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Ferner wären die Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.

Eine Vielzahl der für die Festbettkatalysatorschüttung 1 erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Nickel und/oder Kobalt,

- X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/
oder Wolfram,
 X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
5 a = 0,5 bis 5,
b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,
c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,
d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,
e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,
10 f = 0 bis 10 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

subsummieren.

15

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z.B. die DE-A 4023239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d.h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, 20 inertem Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetalloxidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Shokubai verwendet werden.

25

- Prinzipiell können die erfindungsgemäß für die Festbettkatalysatorschüttung 1 geeigneten Aktivmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten 30 ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) 35 sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, NH_3 , CO und/oder H_2) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt 40 und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

- Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem 45 Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbo-nate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH ,

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

5

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß als Aktivmasse für die Festbettkatalysatoren 1 geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

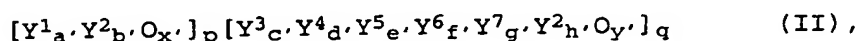
Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel

in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem
 5 Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend gewählt.

10

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit
 15 deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis
 20 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu ver-
 25 wendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit
 30 der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß für die Festbettkatalysatorschüttung 1
 35 zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



40 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Y¹ = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
- Y² = Molybdän und/oder Wolfram,
- Y³ = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
- 45 Y⁴ = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
- Y⁵ = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,

- y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
 y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,
 5 $a' = 0,01$ bis 8 ,
 $b' = 0,1$ bis 30 ,
 $c' = 0$ bis 4 ,
 10 $d' = 0$ bis 20 ,
 $e' = 0$ bis 20 ,
 $f' = 0$ bis 6 ,
 $g' = 0$ bis 15 ,
 $h' = 8$ bis 16 ,
 15 $x', y' =$ Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und $p, q =$ Zahlen, deren Verhältnis p/q $0,1$ bis 10 beträgt,
- enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_{x'}$, deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm
 20 bis $100 \mu m$, häufig 10 nm bis 500 nm oder $1 \mu m$ bis 50 bzw. $25 \mu m$, beträgt.
- Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen II sind solche, in denen Y^1 Wismut ist.
- 30 Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III
- $$[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_{x'}]_p \cdot [Z^{2_{12}} Z^3_c \cdot Z^4_d \cdot Fe_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g \cdot Z^7_h \cdot O_{y'}]_q \quad (III)$$
- 35 in der die Varianten folgende Bedeutung haben:
- $Z^2 =$ Molybdän und/oder Wolfram,
 $Z^3 =$ Nickel und/oder Kobalt,
 40 $Z^4 =$ Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 $Z^5 =$ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,
 $Z^6 =$ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 $Z^7 =$ Kupfer, Silber und/oder Gold,
- 45 $a'' = 0,1$ bis 1 ,
 $b'' = 0,2$ bis 2 ,
 $c'' = 3$ bis 10 ,

$d'' = 0,02$ bis 2 ,

$e'' = 0,01$ bis 5 , vorzugsweise $0,1$ bis 3 ,

$f'' = 0$ bis 5 ,

$g'' = 0$ bis 10 ,

5 $h'' = 0$ bis 1 ,

x'', y'' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in III bestimmt werden,

p'', q'' = Zahlen, deren Verhältnis p''/q'' $0,1$ bis 5 , vorzugsweise $0,5$ bis 2 beträgt,

10

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen $Z^2_{b''} = (\text{Wolfram})_{b''}$ und $Z^2_{12} = (\text{Molybdän})_{12}$ ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol.-% (bevorzugt

15 wenigstens 50 mol.-% und besonders bevorzugt wenigstens

100 mol.-%) des gesamten Anteils $[Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x]_p$ ($[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]_p$) der erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in Form dreidimensional

20 ausgehender, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$

$[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]$ vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100 μm liegt.

25

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

30 Im Unterschied zur Festbettkatalysatorschüttung 1 kann sich erfindungsgemäß die Festbettkatalysatorschüttung 2 sowohl in einer einheitlichen Temperatur aufweisenden Reaktionszone (Reaktionszone C) als auch in zwei voneinander verschiedene Temperaturen aufweisenden, räumlich aufeinanderfolgenden, Reaktions-

35 zonen D, E befinden.

Erfindungsgemäß zweckmäßig beträgt die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 285°C . Ferner beträgt die Temperatur der Reaktionszone D erfindungsgemäß zweckmäßig 245 bis 275°C und die Temperatur

40 der Reaktionszone E liegt erfindungsgemäß vorteilhaft wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D und beträgt vorteilhaft 265 bis 295°C .

Je höher die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1, und damit ganz automatisch die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2, beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, desto vorteilhafter ist eine Anwendung zweier Temperatur-

45

zonen D, E anstelle einer Temperaturzone C. Dabei sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone D und der Temperatur der Reaktionszone E um so größer gewählt werden, je höher die Reaktandenbelastung gewählt wird.

5

Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 40°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone D und der Temperatur der Reaktionszone E kann erfindungsgemäß bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

10

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß der in der zweiten Reaktionsstufe benötigte Sauerstoff bereits im Reaktionsgasausgangsgemisch für die erste Reaktionsstufe enthalten ist.

15

Außer den in dieser Schrift genannten Bestandteilen enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch normalerweise im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

20

Die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2 ist beim erfindungsgemäßen Verfahren eine automatische Konsequenz der in der ersten Reaktionsstufe gewählten Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 sowie der in der ersten Reaktionsstufe gewählten Reaktionsbedingungen, einschließlich der gewählten Reaktionsgasausgangsgemischzusammensetzung.

25

In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 2 etwa 10 Nl/l·h, häufig etwa 20 bzw. 25 Nl/l·h unterhalb der Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 liegen. Dies ist primär darauf zurückzuführen, daß in der ersten Reaktionsstufe sowohl Umsatz als auch Selektivität zu Acrolein in der Regel nicht 100 % erreichen.

30

Bei in an sich bekannter Weise geeigneter Wahl der Festbettkatalysatorschüttung 2 kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, selbst bei höchsten Propenbelastungen der Festbettkatalysatorschüttung 1 bei Werten ≥ 83 mol.-%, häufig bei ≥ 85 mol.-%, oder ≥ 88 mol.-%, oft bei ≥ 90 mol.-%, oder ≥ 93 mol.-% liegen.

35

Als erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysatoren 2 kommen für die gasphasenkatalytische Acroleinoxidation in der zweiten Reaktionsstufe alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist.

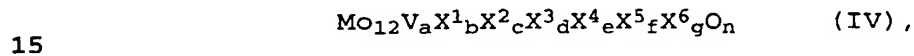
40

45

Solchermaßen geeignete Multimetalloxidaktivmassen können beispielsweise der US-A 3 775 474, der US-A 3 954 855, der US-A 3 893 951 und der US-A 4 339 355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetalloxidaktivmassen
 5 der EP-A 427 508, der DE-A 2 909 671, der DE-C 31 51 805, der DE-AS 2 626 887, der DE-A 43 02 991, der EP-A 700 893, der EP-A 714 700 und der DE-A 19 73 6105. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714 700 sowie der DE-A 19 73 6105.

10

Eine Vielzahl der für Festbettkatalysatoren 2 geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel IV



15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $\text{X}^1 =$ W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
- 20 $\text{X}^2 =$ Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
- $\text{X}^3 =$ Sb und/oder Bi,
- $\text{X}^4 =$ eines oder mehrere Alkalimetalle,
- $\text{X}^5 =$ eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
- $\text{X}^6 =$ Si, Al, Ti und/oder Zr,
- 25 $a =$ 1 bis 6,
- $b =$ 0,2 bis 4,
- $c =$ 0,5 bis 18,
- $d =$ 0 bis 40,
- $e =$ 0 bis 2,
- 30 $f =$ 0 bis 4,
- $g =$ 0 bis 40 und
- $n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird,

35 subsummieren.

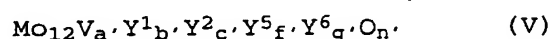
Bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetall-oxide IV sind jene, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel IV erfaßt werden:

40

- $\text{X}^1 =$ W, Nb, und/oder Cr,
- $\text{X}^2 =$ Cu, Ni, Co, und/oder Fe,
- $\text{X}^3 =$ Sb,
- $\text{X}^4 =$ Na und/oder K,
- 45 $\text{X}^5 =$ Ca, Sr und/oder Ba,
- $\text{X}^6 =$ Si, Al, und/oder Ti,
- $a =$ 1,5 bis 5,

- b = 0,5 bis 2,
 c = 0,5 bis 3,
 d = 0 bis 2,
 e = 0 bis 0,2,
 5 f = 0 bis 1 und
 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird.

Ganz besonders bevorzugte Multimetalloxide IV sind jedoch jene
 10 der allgemeinen Formel V



15

mit

- y¹ = W und/oder Nb,
 y² = Cu und/oder Ni,
 20 y⁵ = Ca und/oder Sr,
 y⁶ = Si und/oder Al,
 a' = 2 bis 4,
 b' = 1 bis 1,5,
 c' = 1 bis 3,
 25 f' = 0 bis 0,5,
 g' = 0 bis 8 und
 n' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in V bestimmt wird.

30 Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (IV) sind in sich bekannter, z.B. in der DE-A 4335973 oder in der EP-A 714700 offenbarter, Weise erhältlich.

Prinzipiell können erfindungsgemäß für Festbettkatalysatoren 2
 35 geeignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel IV, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch er-
 40 zeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie H₂, NH₃, CO, Methan
 45 und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit

der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen IV kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen IV kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß als Aktivmassen der Festbettkatalysatoren für die zweite Reaktionsstufe geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel IV, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte

Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 für die zweite Reaktionsstufe erfindungsgemäß zu verwendende Multimetall-oxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel VI,



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $D = Mo_{12}V_a \cdot Z^1_b \cdot Z^2_c \cdot Z^3_d \cdot Z^4_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g \cdot O_x$,
 $E = Z^7_{12}Cu_h \cdot H_i \cdot O_y$,
 $Z^1 = W, Nb, Ta, Cr \text{ und/oder } Ce$,
 $Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn \text{ und/oder } Zn$,
5 $Z^3 = Sb \text{ und/oder } Bi$,
 $Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs \text{ und/oder } H$,
 $Z^5 = Mg, Ca, Sr \text{ und/oder } Ba$,
 $Z^6 = Si, Al, Ti \text{ und/oder } Zr$,
 $Z^7 = Mo, W, V, Nb \text{ und/oder } Ta$,
- 10 $a'' = 1 \text{ bis } 8$,
 $b'' = 0,2 \text{ bis } 5$,
 $c'' = 0 \text{ bis } 23$,
 $d'' = 0 \text{ bis } 50$,
15 $e'' = 0 \text{ bis } 2$,
 $f'' = 0 \text{ bis } 5$,
 $g'' = 0 \text{ bis } 50$,
 $h'' = 4 \text{ bis } 30$,
 $i'' = 0 \text{ bis } 20 \text{ und}$
- 20 $x'', y'' = \text{Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt werden und}$
 $p, q = \text{von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis } p/q \text{ } 160:1 \text{ bis } 1:1 \text{ beträgt,}$
- 25 und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetalloxidmasse E
- $Z^7_{12}Cu_h \cdot H_i \cdot O_y$ (E),
- 30 in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 , Z^6 , die
- 35 die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D
- $Mo_{12}V_a \cdot Z^1_b \cdot Z^2_c \cdot Z^3_d \cdot Z^4_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g$ (D),
- enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q
- 40 einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.
- 45 Bevorzugt sind die Multimetalloxidmassen VI, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 70^\circ\text{C}$ erfolgt. Eine detail-

lierte Beschreibung der Herstellung von Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren enthalten z.B. die EP-A 668104, die DE-A 19736105 und die DE-A 19528646.

- 5 Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen IV-Katalysatoren Gesagte.

- Selbstredend können beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl Fest-
10 bettkatalysatorschüttungen 1 als auch Festbettkatalysatorschüttungen 2 verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasausgangsgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann z.B. wie in der WO 98/24746, der EP-A 450596, der EP-A 792866 oder wie in der
15 JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können erfindungsgemäß neben Stickstoff, Wasserdampf und/oder Kohlenoxiden die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzte-
20 res bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Festbettkatalysatorschüttungen.

- Erfindungsgemäß kann die Reaktionszone B räumlich unmittelbar an
25 die Reaktionszone C bzw. D anschließen. D.h., die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 können erfindungsgemäß unmittelbar aneinander grenzen. Selbstverständlich können sie aber auch durch Inertmaterialschüttungen und/oder Luft voneinander getrennt sein.

- 30 Als trennende Inertmaterialien kommen z.B. die in der DE-C 2830765 sowie die in der EP-A 911313 als Reaktionszonen voneinander trennenden Inertmaterialien in Betracht. Erfindungsgemäß wird eine solche Inertmaterialschüttung der Festbettkatalysatorschüttung 2 zugerechnet, d.h., auf derselben Temperatur wie die
35 Reaktionszone C bzw. D gehalten.

- Erfindungswesentlich ist, daß sich beide Reaktionsstufen, d.h., sowohl die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 als auch die Reaktionszonen A, B und C bzw. A, B, D und E in einem einzigen
40 Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor befinden.

- D.h., die Verwirklichung des erfindungsgemäßen Verfahrens muß in einem sogenannten Mehrtemperaturzonen-Rohrbündelreaktor erfolgen, wie er am Beispiel von zwei Temperaturzonen in den Schriften DE-C
45 2830765, DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224 und der DE-A 2903218 offenbart ist.

D.h., die erfindungsgemäß zu verwendenden Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 sowie eine diese gegebenenfalls voneinander trennende Inertmaterialschüttung befinden sich räumlich aufeinanderfolgend in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors (bei vertikaler Ausrichtung der Reaktionsrohre befindet sich zweckmäßigerweise diejenige der beiden Festbettkatalysatorschüttungen oben, deren Standzeit die geringere ist) und um die Metallrohre werden voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschnmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Temperaturzone. D.h., im erfindungsgemäßen Normalfall umströmt ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A) in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol.-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.-% vollzieht. In beiden vorgenannten Rohrabschnitten befindet sich die Festbettkatalysatorschüttung 1. Ein weiteres Salzbad C oder zwei weitere Salzbad D, E umströmen die Rohrabschnitte, innerhalb derer sich die Festbettkatalysatorschüttung 2 sowie gegebenenfalls die die beiden Festbettkatalysatorschüttungen voneinander trennende Inertmaterialschüttung befindet und in denen sich die Acroleinumsetzung vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. In entsprechender Weise liegt der Beginn der Reaktionszone E normalerweise hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone D. In der Regel erstreckt sich die Reaktionszone D bis zu einem Umsatz des aus der ersten Reaktionsstufe kommenden Acrolein von 55 bis 85 mol.-%, vorzugsweise von 65 bis 80 mol.-%.

Jedes der Temperier(Salz-)bäder A, B, C bzw. A, B, D, E kann erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden.

Zweckmäßigerweise wird entweder in allen Reaktionszonen eine Gleichstrom- oder eine Gegenstromführung angewendet. Günstig ist es auch, in der Reaktionszone A eine Gleichstromführung und in der Reaktionszone B eine Gegenstromführung (oder umgekehrt) anzuwenden. Desgleichen gilt für die Reaktionszonen D, E.

- Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung des Temperiermediums noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne
- 5 Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.
- 10 Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch der Festbettkatalysatorschüttung 1 auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt.
- Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die
- 15 Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 21 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens
- 20 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homo-
- 25 gen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290).
- 30 Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.
- 35 In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Mehrzonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone (bedingt durch die Exothermie der Reaktion) um 0 bis 15°C ansteigt. D.h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.
- 45

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 370°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis 380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 10°C, bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Proppenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 375°C und besonders vorteilhaft 305 bis 370°C.

In entsprechender Weise liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C normalerweise bei 230 bis 300°C, vorzugsweise bei 230 bis 285°C.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D liegt üblicherweise bei 230 bis 280°C (zweckmäßig bei 245 bis 275°C) und die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone E beträgt im Normalfall 250 bis 300°C (zweckmäßig 265 bis 295°C).

Vorzugsweise liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone E wenigstens 10°C bzw. wenigstens 20°C oberhalb der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D.

Die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone E und in die Reaktionszone D sollte erfindungsgemäß um so größer gewählt werden, je höher die Proppenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung 1 gewählt wird. Normalerweise beträgt diese Differenz nicht mehr als 50°C.

Sie kann jedoch bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

Werden die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 erfindungsgemäß
5 durch eine Inertmaterialschüttung voneinander getrennt, beträgt die Länge der Inertmaterialschüttung üblicherweise $\leq 30\%$, häufig $\leq 20\%$, in der Regel jedoch $\geq 10\%$ der Länge der Festbettkatalysatorschüttung 2.

10 Solche Inertmaterialien können z.B. Spiralen aus Edelstahl, Ringe aus Steatit oder Kugeln aus Steatit sein. Bei den Inertmaterialien kann es sich aber auch um einzelne in die Reaktionsrohre einzubringende, bis zu 50 cm lange, Spiralen (vgl. EP-B 351167) handeln.

15 An dieser Stelle sei auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Realisierung der erfindungsgemäßen Mehrzonenfahrweise insbesondere auch das in der DE-AS 2201528 beschriebene Prinzip angewendet werden kann, das die Möglichkeit beinhaltet, vom heißen
20 ren Wärmeaustauschmittel einer Reaktionszone eine Teilmenge an ein kälteres Wärmeaustauschmittel einer anderen Reaktionszone abzuführen, um gegebenenfalls ein Aufwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

25 Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382098 beschrieben gestaltet werden.

Bemerkenswerterweise bedingt die erfindungsgemäße Verfahrensweise
30 bei vorgegebener Propanbelastung sowie vorgegebenem Umsatz und Selektivität eine deutlich verlangsamte Zunahme des Druckabfalls in der Reaktionszone C bzw. in den Reaktionszonen D, E. Dies wird u.a. darauf zurückgeführt, daß die erfindungsgemäße Gestaltung der ersten Reaktionsstufe ganz offensichtlich die Verflüchtigung
35 des MoO_3 mindert, was letztlich erst die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise in einem einzigen Rohrbündelreaktor ermöglicht.

Erfindungswesentlich ist auch, daß das erfindungsgemäße Verfahren
40 nicht in notwendiger Weise der Mitverwendung einer Zwischenschicht aus Inertmaterial bedarf.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z.B. rektifikativ und/oder kristallisativ) abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes

5 Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei der erfindungsgemäßen zweistufigen, von Propen ausgehenden Gasphasenoxidation erfolgt die Rückführung zweckmäßigerweise in die Reaktionszone A.

10

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$15 \quad \text{Umsatz an Edukt (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}}{\text{Molzahl eingesetztes Edukt}} \times 100$$

$$20 \quad \text{Selektivität der Produktbildung} = \frac{\text{Molzahl Edukt umgesetzt zu Produkt}}{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}} \times 100$$

$$25 \quad \text{Verweilzeit (sec.)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (Nl/h)}} \times 3600$$

30

35

40

45

Beispiel und Vergleichsbeispiel

1) Herstellung eines Festbettkatalysators 1

- 5 Bei 60 °C löste man portionsweise 213 kg Ammoniumheptamolybdat in 600 l Wasser und gab unter Rühren 0,97 kg einer 46,8 gew.-%igen Kaliumhydroxidlösung von 20 °C dazu. Es wurde eine zweite Lösung hergestellt, indem man zu 333,7 kg einer Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Cobalt) 116,25 kg einer Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Eisen) gab, wobei die Temperatur auf 30 °C gehalten und nach beendeter Zugabe noch 30 Min. gerührt wurde. Bei 60 °C dosierte man 112,3 kg einer Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Wismut) zu der Eisen-Cobalt-Lösung. Die zweite Lösung wurde innerhalb eines Zeitraums von 30 Min. bei 60 °C zu der Molybdatlösung 15 gegeben. 15 Min. nach beendeter Zugabe wurden 19,16 kg Kieselöl (46,80 Gew.-% SiO₂) in die erhaltene Maische gegeben. Danach rührte man 15 Min. Die erhaltene Maische wurde anschließend sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur = 310°C, Gasaustrittstemperatur = 140°C), wobei ein Pulver mit einem Glühverlust (3 h 20 bei 600 °C) von etwa 30 Gew.-% erhalten wurde.

Die Zusammensetzung der Aktivmasse ist

Mo₁₂Co₇Fe_{2,94}Bi_{0,6}Si_{1,59}K_{0,08}O_x.

- 25 Diese Ausgangsmasse wurde nach dem Sprühtrocknen mit 1,5 Gew.-% Graphit gemischt, kompaktiert und zu zylindrischen Ringen mit 5 mm Außendurchmesser, 3 mm Höhe und 2 mm Lochdurchmesser geformt. Die geformten Ringe wurden in einer Bandcalziniervorrichtung mit acht Kammern unter Luft calziniert. Die Kammern waren 30 auf 160 °C, 200 °C, 230 °C, 270 °C, 380 °C, 430 °C, 500 °C sowie nochmals 500 °C thermostatiert. Die Verweilzeit betrug je 2 h in der ersten bis vierten Kammer und 5 h in der fünften bis achten Kammer. Der erhaltene Katalysator ist der Festbettkatalysator 1.

35 2) Herstellung eines Festbettkatalysators 2

a) Vorabherstellung einer Phase B der Stöchiometrie

Cu_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}O₄

- 40 In einem ersten Rührkessel wurden bei etwa 25 °C unter Rühren 620 l Wasser vorgelegt. Anschließend gab man 27,4 kg (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O dazu. Nach Erwärmen gab man 40,4 kg (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·7H₂O hinzu und erhitzte das Gemisch unter weiterem Rühren auf 90 °C. Es wurde eine klare gelborange Lösung erhalten 45 (Lösung 1).

Parallel zur Herstellung der Lösung 1 wurden in einem zweiten Rührkessel bei etwa 25 °C unter Rühren 373 l Wasser vorgelegt. Anschließend wurden 61 l 25 gew.-%ige wässrige NH_3 -Lösung eingerührt. Zu der ammoniakalischen Lösung gab man 61,9 kg Kupfer(II)acetat und rührte das erhaltene Gemisch bis zum Erhalt einer klaren, dunkelblauen Lösung ohne Bodensatz (Lösung 2).

Lösung 2 wurde aus dem zweiten Rührkessel in die Lösung 1 überführt. Anschließend wurde die erhaltene türkisfarbene Maische sprühgetrocknet, wobei die Gaseintrittstemperatur am Sprühturm 250 °C, die Gasaustrittstemperatur 140 °C betrug. Die Sprühtrocknung erfolgte im Gleichstrom.

75 kg des erzeugten Sprühpulvers wurden in einen Knetter dosiert und unter Zugabe von 15 l Wasser geknetet. Danach wurde das Knetgut in einen Extruder entleert und mittels des Extruders zu Strängen (Länge 1-2 cm; Durchmesser 6 mm) geformt.

Auf einem Bandtrockner wurden die Stränge bei einer Temperatur von 120 °C getrocknet.

Der Katalysatorvorläufer wurde im Drehrohr in kontinuierlicher Fahrweise bei einer Temperatur von 340 °C und einer Verweilzeit von wenigstens 1 h im Luftstrom calciniert. Anschließend wurde der Vorläufer nochmals bei 790 °C calciniert.

Anschließend wurden die Stränge in einer Mühle (Biplexmühle BQ 500) auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 3 bis 5 μm gemahlen.

Der resultierende Split wies eine BET-Oberfläche $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Mittels Röntgenbeugung wurden folgende Phasen festgestellt:

1. Cu MoO_4 -III mit Wolframitstruktur,
2. HT-Kupfermolybdat.

b) Vorabherstellung einer Vorläufermasse für die Phase A der Stöchiometrie $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

In einem Rührkessel wurden bei etwa 25 °C unter Rühren (70 Upm) 900 l Wasser vorgelegt. Anschließend gab man 122,4 kg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dazu und erhitzte das Gemisch unter Rühren auf 90 °C. Anschließend wurden 22,2 kg NH_4VO_3 (Ammoniummetavanadat) zugegeben. Dann wurden 20,9 kg $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugegeben; durch 60-minütiges Rühren bei 90 °C erhielt man eine klare orangefarbene Lösung. Ihr pH-Wert betrug $6,2 \pm 0,3$. Durch Zugabe von Essigsäure wurde der pH-Wert zunächst auf $5,0 \pm 0,3$ gesenkt und anschließend

durch Einrühren von 25 gew.-%iger wässriger NH_3 -Lösung wieder auf $6,2 \pm 0,3$ erhöht. Im Ergebnis wurde eine klare, orangefarbene Lösung ohne Bodensatz erhalten. Diese wurde anschließend sprühgetrocknet, wobei die Gaseintrittstemperatur am Sprühturm 240°C ,
5 die Gasaustrittstemperatur 100°C betrug. Das erhaltene Sprühpulver war hellgelb.

c) Herstellung der Multimetalloxidaktivmasse

10 75 kg des unter b) erhaltenen Sprühpulvers wurden in einem Trogknetter mit zwei Z-förmigen, horizontal gelagerten Knetarmen vorgelegt. Dann wurden 8,6 l Essigsäure zugegeben und anschließend durch Zugabe der erforderlichen Menge Wasser eine knetbare Konsistenz eingestellt. Anschließend wurden 12,9 kg der vorab herge-
15 stellten Phase B zugegeben und bis zur Homogenität geknetet. Danach wurde das Knetgut in einen Extruder entleert und mittels des Extruders zu Strängen (Länge 1-2 cm; Durchmesser 6 mm) geformt. Auf einem Bandtrockner wurden die Stränge bei einer Temperatur von 120°C getrocknet.

20

300 kg der so erzeugten Formlinge wurden auf einen Hordenwagen geladen, der mit 10 Blechen von jeweils 1 m Tiefe und 50 cm Breite bestückt war. Die Bleche waren in zwei Reihen nebeneinander und äquidistant übereinander angeordnet. Die Bleche bestanden
25 aus einem Lochblech mit einem Lochdurchmesser von 3 mm. Der Hordenwagen wurde in einen Hordenofen (Innenmaße: Höhe x Breite x Tiefe: $1,30\text{ m} \times 1,18\text{ m} \times 1,10\text{ m}$) eingeschoben, der im Umluftbetrieb mit einer Umluftmenge von etwa $2500\text{ m}^3/\text{h}$ betrieben wurde. Das Prozessgas wurde elektrisch erwärmt; die Temperaturregelung
30 erfolgte über ein Thermoelement im Gasstrom. Die Produkttemperatur wurde durch 20 Thermoelemente überwacht, die etwa in der Mitte der Bleche in der Mitte der Produktschüttung angebracht waren. Die Formlinge wurden so in einer Gasatmosphäre von 1,5 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% NH_3 , Rest N_2 folgendermaßen calziniert:

35

Es wurde mit einer Geschwindigkeit von 5°C pro min die Temperatur des den Hordenofen durchströmenden Gasgemisches in entsprechenden Heizzonen des Hordenofens von Raumtemperatur auf 325°C erhöht und 11 h auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der
40 NH_3 -Gehalt der Gasatmosphäre auf 0 % gesenkt. Danach wurde in entsprechender Weise mit einer Geschwindigkeit von $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur 80 min aufrecht erhalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

45

Die so erhaltenen calcinierten Stränge wurden in einer Mühle (Biplexmühle BQ 500) zu zweiphasigem Multimetalloxidaktivmassensplit eines mittleren Korndurchmessers von 3 bis 5 µm gemahlen.

5 d) Katalysatorherstellung

In einer Beschichtungstrommel wurden 70 kg Steatitringe (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser = 7 mm x 3 mm x 4 mm) als Katalysatorträger vorgelegt und wie folgt mit Multimetalloxidaktivmassensplit beschichtet:

Mit einer Dosierrinne wurden insgesamt 18,1 kg Multimetalloxidaktivmassensplit in die Beschichtungstrommel gegeben. Parallel dazu wurde ein Glycerin/Wasser-Gemisch (Gewichtsverhältnis Glycerin:Wasser = 1:3) in einer Gesamtmenge von 3,5 l als Haftflüssigkeit zudosiert.

Abschließend wurde in der Beschichtungstrommel getrocknet. Der Aktivmassenanteil der so erzeugten Schalenkatalysatoren (Festbettkatalysator 2) betrug etwa 20 % ihres Gewichts.

3) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrylsäure

a) Die erste Reaktionsstufe

Ein erstes Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 400 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements, mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wird von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (0,2 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 90 cm mit einer rauhen Oberfläche aufweisenden Steatitringen (3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser, 1,5 mm Wandstärke) als Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches und anschließend auf einer Länge von 100 cm mit einem Gemisch aus 30 Gew.-% der vorgenannten Steatitringe und 70 Gew.-% des Festbettkatalysators 1 sowie daran anschließend auf einer Länge von 200 cm nur mit Festbettkatalysator 1 beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 10 cm mit den vorgenannten Steatitringen abgeschlossen wird.

In Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches (das Reaktionsgasgemisch tritt am beim Kontaktstuhl befindlichen Rohrende ein) wird das erste Reaktionsrohr zunächst auf einer Länge von 190 cm mit einem Salzbad A und anschließend auf einer Länge von 210 cm mit einem Salzbad B thermostatisiert (jedes der beiden Salzbad wird durch eine getrennte Pumpe umgewälzt). Salzbad A definiert

eine Reaktionszone A und Salzbad B definiert eine Reaktionszone B.

b) Die zweite Reaktionsstufe

5

Ein zweites Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 400 cm sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermo-Rohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements, mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) befindet sich über ein 5 cm Länge aufweisendes Rohrzwischenstück (V2A Stahl, 115 mm Außendurchmesser, 26 mm Innendurchmesser) mit dem ersten Reaktionsrohr am dem Kontaktstuhl gegenüberliegenden Ende verbunden.

15 Das Rohrzwischenstück (es dient dem Zweck der Probenentnahme) und das daran anschließende zweite Reaktionsrohr werden zunächst auf einer Gesamtlänge von 95 cm mit einer rauhen Oberfläche aufweisenden Hohlzylindern aus Steatit (3 mm Länge, 7 mm Außendurchmesser, 1,5 mm Wandstärke) zum Temperieren des das erste Reaktionsrohr verlassenden, Acrolein enthaltenden Reaktionsgasgemisches und anschließend auf einer Länge von 100 cm mit einem Gemisch aus 20 Gew.-% der vorgenannten Steatitringe sowie 80 Gew.-% des Festbettkatalysators 2 sowie daran anschließend auf einer Länge von 200 cm nur mit Festbettkatalysator 2 beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 10 cm mit den vorgenannten Steatitringen als Nachschüttung abgeschlossen wird.

In Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches wird das zweite Reaktionsrohr zunächst auf einer Länge von 190 cm mit einem Salzbad D und anschließend auf einer Länge von 210 cm mit einem Salzbad E thermostatisiert (jedes der beiden Salzbad wird durch eine getrennte Pumpe umgewälzt). Salzbad D definiert eine Reaktionszone D und Salzbad E definiert eine Reaktionszone E. Das 5 cm lange Rohrzwischenstück wird nicht von Salzbad umströmt sondern ist lediglich mittels Mineralwolle in einer Schichtdicke von 5 cm isoliert.

c) Die Gasphasenoxidation

40 Das vorstehend beschriebene erste Reaktionsrohr wird mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt:

45 6,5 bis 7,0 Vol.-% Propen,
 2,0 bis 2,5 Vol.-% H₂O,
 13,0 bis 13,5 Vol.-% O₂,

27 bis 28 Vol.-% Propan und
als Restmenge ad 100 % molekularer Stickstoff.

Dem Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe wird über das
5 Rohrzwischenstück eine kleine Probe für eine gaschromato-
graphische Analyse entnommen. Im übrigen wird das Produktgas-
gemisch unmittelbar in die nachfolgende Acroleinoxidationsstufe
(zu Acrylsäure) geführt (Reaktionsstufe 2). Vom Produktgasgemisch
der Acroleinoxidationsstufe wird ebenfalls eine kleine Probe für
10 eine gaschromatographische Analyse entnommen.

Ferner wird die Druckdifferenz Δp zwischen Eintritt in das zweite
Reaktionsrohr und Austritt aus dem zweiten Reaktionsrohr als
Funktion der Zeit gemessen.

15 Die Propenbelastung der Beschickung des ersten Reaktionsrohres
wird zu 175 Nl Propen/1.h gewählt.

Die Temperaturen in den Reaktionszonen A, B, D und E werden so
20 gewählt, daß der Umsatz des Propens (bei einfachem Reaktordurch-
gang) bei Austritt des Gasgemisches aus dem ersten Reaktionsrohr
95 mol-% und der Umsatz des im ersten Reaktionsrohr gebildeten
Acroleins (bei einfachem Reaktordurchgang) bei Austritt des Gas-
gemisches aus dem zweiten Reaktionsrohr 99 mol-% beträgt.

25 Die Temperatur der Reaktionszone A ist erfindungsgemäß ferner so
zu bemessen, daß der Propenumsatz beim Austritt des Gasgemisches
aus der Reaktionszone A 40 bis 80 mol-% beträgt.

30 Als Ergebnis wird folgendes erhalten:
Für den Fall, daß die vorgenannten Bedingungen als Vergleichs-
beispiel unter der Randbedingung "Temperatur der Reaktionszone A
= Temperatur der Reaktionszone B" und "Temperatur der Reaktions-
zone D = Temperatur der Reaktionszone E" realisiert werden, nimmt
35 die Druckdifferenz Δp über die Zeit schneller zu, als wenn die
vorgenannten Bedingungen erfindungsgemäß unter der Randbedingung
"Temperatur der Reaktionszone A < Temperatur der Reaktionszone B"
und "Temperatur der Reaktionszone D = Temperatur der Reaktions-
zone E" realisiert werden.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas enthaltendes Reaktionsgas-
5 ausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, in einer ersten Reaktionsstufe unter Anwendung einer Propenbelastung von ≥ 160 Nl Propen/l Festbettkatalysatorschüttung 1.h
10 so über eine Festbettkatalysatorschüttung 1, die in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordnet ist, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 370°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der
15 Reaktionszone A liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein wenigstens die Elemente Mo, Fe und Bi enthaltendes Multimetall-oxid ist, führt, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol.-% erstreckt und der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Festbettkata-
20 lysatorschüttung 1 ≥ 90 mol.-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen ≥ 90 mol.-% betragen, und das dabei resultierende Produktgasgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis
25 $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe so über eine Festbettkatalysatorschüttung 2, die entweder in einer einzigen Reaktionszone C oder in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen D, E angeordnet ist, wobei die
30 Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 300°C und die Temperatur der Reaktionszone D 230 bis 280°C und die Temperatur der Reaktionszone E 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt und deren Aktivmasse wenigstens ein we-
35 nigstens die Elemente Mo und V enthaltendes Multimetall-oxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang durch die Reaktionszone C bzw. die Reaktionszonen D und E ≥ 90 mol.-% und die Selektivität der über alle Reaktionszonen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol.-% beträgt, wobei die zeitliche Abfolge, in
40 der das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen durchströmt der alphabetischen Abfolge der Reaktionszonen entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß sich beide Reaktionsstufen, d.h., sowohl die Festbettkatalysatorschüttungen 1 und 2 als auch die Reaktionszonen A, B und C bzw. A, B, D und E in
45 einem einzigen Vielkontaktrohr-Rohrbündelreaktor befinden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol.-% erstreckt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol.-% erstreckt.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung $1 \geq 180 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ beträgt.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse der Festbettkatalysatorschüttung 1 wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I
- $$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c^{1}\text{X}_d^{2}\text{X}_e^{3}\text{X}_f^{4}\text{O}_n \quad (\text{I}),$$
- 25 in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:
- X^1 = Nickel und/oder Kobalt,
 X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/
 30 oder Wolfram,
 X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- a = 0,5 bis 5,
 b = 0,01 bis 5,
 35 c = 0 bis 10,
 d = 0 bis 2,
 e = 0 bis 8,
 f = 0 bis 10 und
 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
 40 von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,
- ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone E wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone D liegt.
- 45

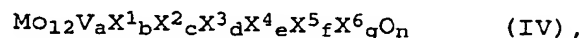
33

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 90 mol.-% beträgt.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse der Festbettkatalysatorschüttung 2 wenigstens ein Multimetallloxid der allgemeinen Formel IV

10



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

X^3 = Sb und/oder Bi,

X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,

20 X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,

a = 1 bis 6,

b = 0,2 bis 4,

c = 0,5 bis 18,

25 d = 0 bis 40,

e = 0 bis 2,

f = 0 bis 4,

g = 0 bis 40 und

30 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird,

ist.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. national Application No
PCT/EP 00/10771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/25 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 53558 A (BASF AG ;HAMMON ULRICH (DE); HARTH KLAUS (DE); ARNOLD HEIKO (DE);) 14 September 2000 (2000-09-14) the whole document	1-9
A	EP 0 293 224 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application abstract page 4, line 38 -page 5, line 3	1
A	DE 25 13 405 A (BASF AG) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application the whole document	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2001

Date of mailing of the international search report

09/04/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. national Application No
PCT/EP 00/10771

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU KK) 10 March 1999 (1999-03-10) cited in the application page 3, line 30 -page 5, line 9 claim 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. national Application No

PCT/EP 00/10771

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053558 A	14-09-2000	DE 19910506 A DE 19910508 A DE 19927624 A AU 3425400 A WO 0053557 A WO 0053556 A WO 0053559 A	14-09-2000 21-09-2000 21-12-2000 28-09-2000 14-09-2000 14-09-2000 14-09-2000
EP 0293224 A	30-11-1988	AU 606160 B AU 1678388 A CN 1030228 A, B DE 3874209 A DE 3874209 T ES 2034225 T JP 1063543 A JP 1957265 C JP 6086399 B KR 9210470 B US 5218146 A	31-01-1991 01-12-1988 11-01-1989 08-10-1992 15-04-1993 01-04-1993 09-03-1989 10-08-1995 02-11-1994 28-11-1992 08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	NONE	
EP 0900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A BR 9707327 A US 6028220 A CN 1210511 A WO 9824746 A PL 328151 A	23-06-1998 13-04-1999 22-02-2000 10-03-1999 11-06-1998 18-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10771

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/25 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 00 53558 A (BASF AG ; HAMMON ULRICH (DE); HARTH KLAUS (DE); ARNOLD HEIKO (DE);) 14. September 2000 (2000-09-14) das ganze Dokument	1-9
A	EP 0 293 224 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 4, Zeile 38 -Seite 5, Zeile 3	1
A	DE 25 13 405 A (BASF AG) 14. Oktober 1976 (1976-10-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10771

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU KK) 10. März 1999 (1999-03-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 30 -Seite 5, Zeile 9 Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10771

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0053558 A	14-09-2000	DE 19910506 A	14-09-2000
		DE 19910508 A	21-09-2000
		DE 19927624 A	21-12-2000
		AU 3425400 A	28-09-2000
		WO 0053557 A	14-09-2000
		WO 0053556 A	14-09-2000
		WO 0053559 A	14-09-2000
EP 0293224 A	30-11-1988	AU 606160 B	31-01-1991
		AU 1678388 A	01-12-1988
		CN 1030228 A, B	11-01-1989
		DE 3874209 A	08-10-1992
		DE 3874209 T	15-04-1993
		ES 2034225 T	01-04-1993
		JP 1063543 A	09-03-1989
		JP 1957265 C	10-08-1995
		JP 6086399 B	02-11-1994
		KR 9210470 B	28-11-1992
		US 5218146 A	08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	KEINE	
EP 0900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A	23-06-1998
		BR 9707327 A	13-04-1999
		US 6028220 A	22-02-2000
		CN 1210511 A	10-03-1999
		WO 9824746 A	11-06-1998
		PL 328151 A	18-01-1999